

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-036418

(43)Date of publication of application : 12.02.1993

(51)Int.Cl. H01M 4/88  
H01M 8/10

(21)Application number : 03-047075 (71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.1991 (72)Inventor : NISHIHARA YOSHINORI

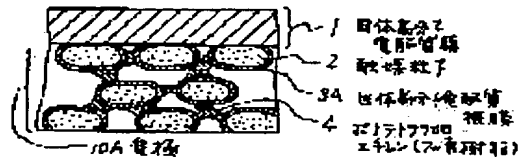
## (54) SOLID POLYMER ELECTROLYTIC FUEL CELL AND MANUFACTURE OF THE SAME

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To increase the number of reaction sites and provide a cell enhanced in current and voltage characteristics by mixing catalyst particles with a liquid polymer electrolyte followed by film formation to form an electrode.

**CONSTITUTION:** Catalyst particles 2 in which a noble metal such as platinum is supported by a carbon carrier are wetted with water to form a proton conductor, which is then mixed with a liquefied polymer electrolyte to cover all the particles 2 with a solid polymer electrolytic coat 3A.

Polytetrafluoroethylene of a fluorine resin is mixed thereto, and film formation and drying are conducted to form an electrode 10 A. According to this manufacturing method in which all the particles 2 are covered with the coat 3A, reaction site is increased, and when this electrode is used, a solid polymer electrolytic fuel cell enhanced in current and voltage characteristic can be provided.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-36418

(43)公開日 平成5年(1993)2月12日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H01M 4/88  
8/10

識別記号

K 7308-4K  
9062-4K

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-47075

(22)出願日 平成3年(1991)3月13日

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 西原 啓徳

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

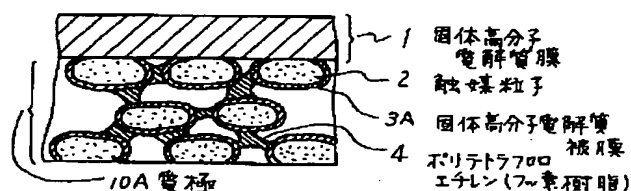
(74)代理人 弁理士 山口 巖

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】電流電圧特性に優れる固体高分子電解質型燃料電池を得る。

【構成】カーボン担体に貴金属の担持された触媒粒子と、触媒粒子表面に形成される固体高分子電解質被膜と、触媒粒子を相互に結着させるフッ素樹脂から電極を形成し、この電極を固体高分子電解質膜の二つの主面に配して電池を構成する。固体高分子電解質被膜は液状高分子電解質を触媒粒子と混合することにより形成する。次いでフッ素樹脂を混合し、成膜し、乾燥して電極が形成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】固体高分子電解質膜と電極とを有し、固体高分子電解質膜は含水してプロトン導電体となり、電極は、カーボン担体に貴金属の担持された触媒粒子と、前記触媒粒子表面に形成される固体高分子電解質被膜と前記触媒粒子を結着させるフッ素樹脂とからなり、前記固体高分子電解質膜の二つの主面に配置されるものであることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

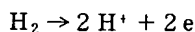
【請求項2】請求項1記載の燃料電池において、固体高分子電解質膜はパーフロロカーボンスルホン酸膜であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項3】請求項1記載の燃料電池において貴金属は白金であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

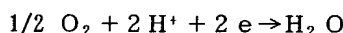
【請求項4】第一の工程と、第二の工程と、第三の工程とを有し、第一の工程は、カーボン触媒担体に貴金属の担持された触媒粒子と液状高分子電解質とを混合して触媒粒子表面を、高分子電解質で被覆し、第二の工程は、第一の工程に引続き、フッ素樹脂を混合したあと成膜、乾燥して膜状の電極を形成し、第三の工程は、前記電極を固体高分子電解質膜の主面に配置する工程であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】



カソードでは次式の反応がおこる。



つまり、アノードにおいては、系の外部より供給された水素がプロトンと電子を生成する。生成したプロトンはイオン交換膜中をカソードに向かって移動し、電子は外部回路を通過してカソードに移動する。一方、カソードにおいては、系の外部より供給された酸素と、イオン交換膜中をアノードより移動してきたプロトンと、外部回路より移動してきた電子が反応し、水を生成する。

【0005】図4は従来の固体高分子電解質型燃料電池の電極を示す断面図である。カーボン触媒担体上に白金の担持された触媒粒子2と、触媒粒子表面上の固体高分子電解質被膜3Bと、ポリテトラフルオロエチレン4とから電極10Bが構成される。

【0006】電極10Bではポリテトラフルオロエチレン4の撥水作用により細孔5の内部を反応ガスが拡散し反応サイトに到達する。反応サイトは含水状態の固体高分子電解質被膜3Bと触媒粒子2との界面であり、反応ガスは固体高分子電解質被膜3B中を界面に向かって溶解拡散する。反応サイトにおいて前記反応式(1)、(2)の反応がおこる。

【0007】上述のような従来の固体高分子電解質型燃料電池の電極は以下のようにして調製される。即ちカーボン担体に白金等の貴金属を担持した触媒粒子を撥水性のポリテトラフルオロエチレンと混合し触媒粒子を結合し

【産業上の利用分野】この発明は固体高分子電解質型燃料電池の電極に係り、特に反応サイトの大きな電極およびその製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】固体高分子電解質型燃料電池はPEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell) とも呼ばれ、イオン導電性を有する固体高分子膜（メンブラン）を電解質とし、この両側にアノードとカソードの各電極を配置して構成される。

【0003】固体高分子電解質膜は、スルホン酸基を持つポリスチレン系の陽イオン交換膜をカチオン導電性膜として使用したもの、フロロカーボンスルホン酸とポリビニリデンフロライドの混合膜、あるいはフロロカーボンマトリックスにトリフルオロエチレンをグラフト化したものなどが知られているが、最近ではパーフロロカーボンスルホン酸膜（米国、デュボン社製、商品名ナフィオン膜）を用いて燃料電池の長寿命化が図られている。

【0004】固体高分子電解質膜は分子中にプロトン（水素イオン）交換基を有し、飽和に含水させることにより常温で $20\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の比抵抗を示し、プロトン導電性電解質として機能する。飽和含水量は温度によって可逆的に変化する。アノードまたはカソードの電極においては反応サイトが形成され電気化学反応がおこる。アノードでは次式の反応がおこる。

(1)

(2)

て電極を構成した後に液体状態の高分子電解質を電極表面に塗布して製造するものである。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上述のような製造方法で得られた固体高分子電解質型燃料電池においては、反応サイトは電極表面からわずか $10\mu\text{m}$ の深さの範囲に存在するに過ぎず電極中の触媒粒子はその大半が有効に働かず電流電圧特性は良好なものとは言い難い状況にあった。

【0009】この発明は上述の点に鑑みてなされ、その目的は電極中の触媒粒子を厚さ方向全体にわたり有効に活用するようにして、特性に優れる固体高分子電解質型燃料電池およびその製造方法を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上述の目的はこの発明によれば固体高分子電解質膜と電極とを有し、固体高分子電解質膜は含水してプロトン導電体となり、電極は、カーボン担体に貴金属の担持された触媒粒子と、前記触媒粒子表面に形成される固体高分子電解質被膜と前記触媒粒子を結着させるフッ素樹脂とからなり、前記固体高分子電解質膜の二つの主面に配置されるものであること、または第一の工程と、第二の工程と、第三の工程とを有し、第一の工程は、カーボン触媒担体に貴金属の

担持された触媒粒子と液状高分子電解質とを混合して触媒粒子表面を、高分子電解質で被覆し、第二の工程は、第一の工程に引続き、フッ素樹脂を混合したあと成膜、乾燥して膜状の電極を形成し、第三の工程は、前記電極を固体高分子電解質膜の主面に配置する工程である、とすることにより達成される。固体高分子電解質被膜と、固体高分子電解質膜（メンブラン）とは化学的安定性、導電性、機械的強度が良好であるかぎり、同一物質であると否とを問わない。

#### 【0011】

【作用】電極内の触媒粒子の全てを高分子電解質で被覆することにより反応サイトを増大させることができる。触媒粒子と液状高分子電解質とを混合したあと成膜して電極を形成するので触媒粒子は全て高分子電解質により被覆される。

#### 【0012】

【実施例】次にこの発明の実施例を図面に基いて説明する。

##### 実施例1

アセチレンブラックに10重量%の白金を担持した触媒粒子10gに脱イオン水約3mlを添加し、触媒を水で湿潤させる。このあとアルドリッチ社製のナフィオン（米国デュボン社の商品名）117の5重量%溶液12gを混合し、十分に混練する。できあがったペーストを液体窒素の中に入れ凍結した後に真空乾燥器に入れ約24時間凍結乾燥する。乾燥の後に、粉碎し、所定の大きさに分級する。得られた粉末を脱イオン水約5mlでぬらした後に、三井デュボンフロケミカル社製のファインパウダ（粒子径約0.3 $\mu$ mの粉末状ポリテトラフロロエチレン）約5gを添加し、さらにイソプロピルアルコール約5mlを添加し十分に混練し、シート状に150 $\mu$ m厚に成型する。出来上がったシートを乾燥して電極を得た。電極は固体高分子電解質膜に接合される。

【0013】図1はこの発明の実施例に係る電極10Aを示す模式断面図である。触媒粒子2は全て固体高分子電解質被膜3Aで被覆される。

#### 【0014】実施例2

アセチレンブラックに10重量%の白金を担持した触媒粒子10gに脱イオン水約3mlを添加し、触媒を水で湿潤させる。このあとアルドリッチ社製のナフィオン（米国デュボン社の商品名）117の5重量%溶液12gを混合し、十分に混練する。さらにこの混練物に三井デュボンフロケミカル社製のファインパウダー（粒子径約0.3 $\mu$ mの粉末状ポリテトラフロロエチレン）約5gを添加し、さらにイソプロピルアルコール約5mlを添加し十分に混練し、シート状に150 $\mu$ m厚に成型する。出来上がったシートを乾燥して電極10Cを得た。

【0015】図2はこの発明の異なる実施例に係る固体高分子電解質型燃料電池を示す模式断面図である。

#### 【0016】比較例

アセチレンブラックに10重量%の白金を担持した触媒粒子10gに脱イオン水約3mlを添加し、触媒を水で湿潤させる。この後に三井デュボンフロケミカル社製テフロン（米国デュボン社の商品名）30Jを5.6ml添加し、十分に混練し乾燥する。この後にこのシートを約300°Cで焼成し、電極を得た。出来上がった電極にアルドリッチ社製のナフィオン（米国デュボン社の商品名）117の5重量%溶液12gを塗布して試験に供した。

【0017】実施例1、2および比較例で得た電極を用いて単セルを組み立てその特性を測定した。固体高分子電解質膜はナフィオン（米国デュボン社の商品名）を用いた。

【0018】図3は単セルの特性を示す線図で特性線6, 7, 8はそれぞれ実施例1, 2, 比較例の電極を用いる単セルに対応する。

#### 【0019】

【発明の効果】この発明によれば固体高分子電解質膜と電極とを有し、固体高分子電解質膜は含水してプロトン導電体となり、電極は、カーボン担体に貴金属の担持された触媒粒子と、前記触媒粒子表面に形成される固体高分子電解質被膜と前記触媒粒子を結着させるフッ素樹脂とからなり、前記固体高分子電解質膜の二つの主面に配置されるものであること、または第一の工程と、第二の工程と、第三の工程とを有し、第一の工程は、カーボン触媒担体に貴金属の担持された触媒粒子と液状高分子電解質とを混合して触媒粒子表面を、高分子電解質で被覆し、第二の工程は、第一の工程に引続き、フッ素樹脂を混合したあと成膜、乾燥して膜状の電極を形成し、第三の工程は、前記電極を固体高分子電解質膜の主面に配置する工程であるので、触媒粒子の表面は全て固体高分子電解質被膜で被覆されることとなり、その結果電極の反応サイトが増大して電流電圧特性に優れる固体高分子電解質型燃料電池が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例に係る固体高分子電解質型燃料電池を示す模式断面図

【図2】この発明の異なる実施例に係る固体高分子電解質型燃料電池を示す模式断面図

【図3】単セルの特性を示す線図

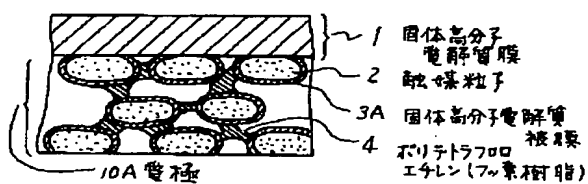
【図4】従来の固体高分子電解質型燃料電池を示す模式断面図

#### 【符号の説明】

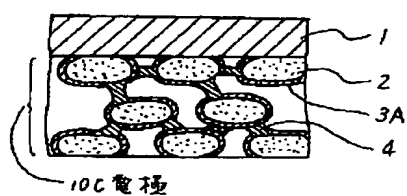
- 1 固体高分子電解質膜
- 2 触媒粒子
- 3A 固体高分子電解質被膜
- 3B 固体高分子電解質被膜
- 4 ポリテトラフロロエチレン
- 10A 電極
- 10B 電極

10C 電極

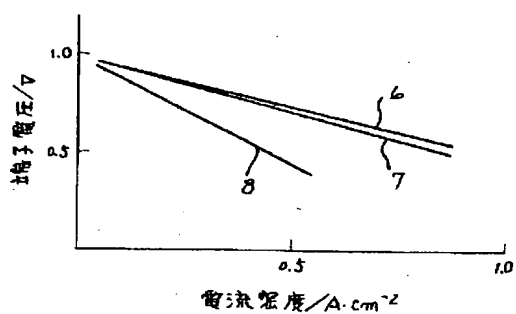
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

